

点滴检测理论

第一部分：我司膜层的质量检测

成膜的效果与膜的生成状况关系极大。因此通过对膜层质量的检验，就可确定防锈和前处理的效果能否达到要求。

常用的检测法为：CuSO₄点滴检测法。

硫酸铜点滴检测法

检测液的配制方法：称取 6.2g 分析纯五水硫酸铜，5g 分析纯氯化钠，用水溶解，加水至 150ml。加入 0.37% 盐酸 2ml 即可。

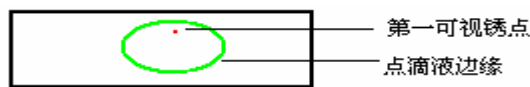
(0.37% 盐酸配制：取分析纯盐酸 0.8 ml，用水稀释成 100 ml)

检测方法：将处理后的工件吹干，滴一滴检测液于平整处，按如下方法判定计时终点。

点滴液及其点滴终点判定

1. 第一透蚀点显微法（不低于 10 倍放大镜）：点滴时间记为 T₁

以出现第一个可确认的红色锈点为终点。其说明的意义是：点滴液对保护膜的最短点透蚀时间 t_1 。T₁ = t_1 。代表膜的纵向最短抗点蚀效果。示意如下：

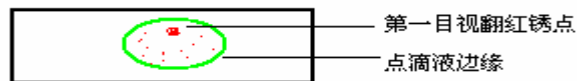


1.1：偶尔出现非红色点，不能作为终点判定。它可能是膜中的微量杂质尘粒、膜层晶体的断裂面、裂纹等。但并不表示膜层已被点透蚀。

1.2：点滴液有轻微的翻红，不能作为终点判定。它可能是膜层或其表面嵌杂的微量还原性物质，导致对点滴液中二价铜的微量还原，但并不表示膜层已被点透蚀。

2. 第一目视翻红点法（透蚀点能看见红色铜粒翻出）：点滴时间记为 T₂

该法不强调已有的锈点数，只以第一个开始翻红点为终点。其说明的意义是：在第一透蚀点显微法时间 t_1 基础上，加入了点透蚀后的最短横向扩散透蚀时间 t_2 。T₂ = $t_1 + t_2$ 。T₂ 代表膜的横向最短抗扩散腐蚀效果。示意如下：



3. 1/3 面积目视翻红法（透蚀点能看见红色铜粒翻出）：点滴时间记为 T₃

该法不强调已有的翻红锈点数，只以已有翻红锈点占点滴总面积的比例为终点。其说明的意义是：在第一透蚀点显微法时间 t_1 基础上，加入了点透蚀后的最短横向扩散透蚀时间 t_2 ，再加上集体横向扩散达 1/3 面积所需的透蚀时间 t_3 。T₃ = $t_1 + t_2 + t_3$ 。

T₃ 代表膜在前处理功用上，对结合力的最短功用效果。其基本理论是：当涂层的基础（前处理膜）被随机腐蚀达 1/3 时，可认为防锈和前处理功能已基本丧失，其外涂层的总体结合力与无前处理时相当。



4. 目视全面翻红（透蚀点能看见红色铜粒翻出）法：点滴时间记为 T4

该法以全部点滴面被翻红锈点扩散占据为终点。其说明的意义是：在第一透蚀点显微法时间 T_1 基础上，加入了点透蚀后的最短横向扩散透蚀时间 T_2 ，再加上集体横向扩散达 1/3 面积所需的透蚀时间 T_3 ，再加上集体横向扩散剩余 70% 面积所需的透蚀时间 T_4 。 $T_4 = T_1 + T_2 + T_3 + T_4$ 。T4 代表膜层横向已被完全腐蚀，功能完全丧失。



T1、T2、T3、T4 的物理含义总结如下：

T1：代表膜的**最短纵向抗点腐蚀**效果。

T2：代表膜的**最短横向抗扩散**腐蚀效果。

T3：代表膜在防锈和前处理功用上的最短功用存在时间。

T4：代表膜已被完全腐蚀，防锈和涂层前处理功能彻底丧失。

我认为：

用 T2 作为膜层横向点滴比较数据较为合理，其意义为：局部出现可视点锈；

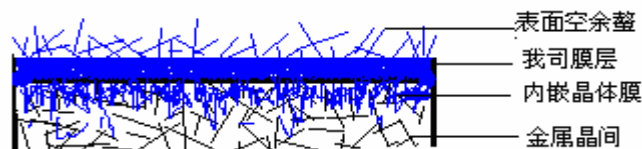
用 T3 作为膜层功能的工业数据较为合理，其意义为：全面出现明显锈蚀。

我司目前以此为判定依据。

第二部分：我司膜层的特点和有关点滴数据

我司膜层薄，一般只 50-100nm，仅为磷化膜厚度的 1/20—1/100。我司膜层表面通常为光滑晶面，加之点滴反应产生的新生还原铜的灵敏度高，点滴后出现的任何现象，均会很清晰地被点滴液曲面放大而显示出来。

我司膜层为内嵌性膜，这与其成膜过程中无气体沉渣产生有关。先期渗入钢铁晶格间的溶液，将与钢铁晶格间壁反应，生成抗蚀性结晶膜层，外观上很象表面膜层的根。这是我司膜层本身结合力极高的重要原因，也是我司膜层特别耐横向腐蚀的根本原因。示意如下：



磷化膜和许多其他表面转化膜，因不具备内嵌性，因此，一旦出现点蚀，腐蚀液会迅速从底部横向扩散，导致迅速大面积蚀穿。

我司膜层即便出现点蚀，深度内嵌部分会迅速阻止其横向扩散，其腐蚀扩散极慢。这是其非常优良的性能之一。因此，它的 T2、T3、T4 数据有其重要意义。

正常处理得到的我司膜层，依据基材的质量和处理技术，其一般情况为：

1：一般为 1—3 分。

2：一般为 2—30 分。

3：一般为 1—30 分。

4：一般为 2—90 分。

因此，其相应的点滴时间为：

T1：一般为 1—3 分。

T2：一般为 3—33 分。

T3：一般为 4—60 分。

T4：一般为 6—150 分。

影响我司膜层抗点蚀的主要因素

1. 膜层的厚度是影响膜层抗点蚀的主要因素之一。

膜层的厚薄直接影响其抗腐蚀的能力，同时也与工作液有效成份的耗量和单位使用成本息息相关。影响膜层的厚度的基本因素是：

A. 与工作液浓度成正比。因此要注意选择合适的稀释比例，并适时补充添加。

我司现有部分用户，提出我司膜层点滴时间太长，要求能与传统磷化膜相当就可以了。一般用加大稀释倍数的方法就可达到要求，还可大大减小其单位使用成本。

B. 与时间和温度成正比。但因晶体内能限制，其膜厚的上限只为 100nm 左右。因此时间过长并无实际意义。处理温度的上限为 45 。

我司现有部分用户，要求在生产线上处理时间极短，通过升高处理温度、加大浓度就可达到要求。

C. 与溶液酸度有关。因为适当的酸度对其反应有催化加速作用。但酸度过强会导致膜溶解。因此酸度必须控制在合理范围内。

2. 膜层结晶的单晶度，是影响我司膜层抗点蚀的主要因素之一。

单晶度越低，膜层中的裂纹、裂缝越多，腐蚀剂通过裂纹裂缝的机会越多。

影响膜层单晶度的因素又主要决定于：结晶速度和处理条件的稳定性。

通常说来：结晶速度越快，膜层单晶度越低，膜层中的裂纹、裂缝越多。因此，要得到抗点蚀好的膜层，就必须控制适当的结晶速度。

以上分析说明：不能过分强调任何一种条件的重要。根据实际需要，用户可通过综合调整以上参数，找到适合自己的满意的特别工作条件。常见调整法如下表：

特别需求	调整方法（在说明书允许范围内）
无特别需求时	按我司说明书使用
要求缩短处理时间	增加浓度、升高处理温度、调低 PH(增加酸度)
要求延长处理时间	降低浓度、降低处理温度、调高 PH(降低酸度)
要求缩短点滴时间，减少使用成本	降低浓度、缩短处理时间、调高 PH(降低酸度)
要求延长点滴时间	增加浓度、增加处理时间、调低 PH(增加酸度)

由点滴现象对膜层的评价

可通过观察点滴过程，对形成的膜层状况做如下评价：

A. **第一透蚀点点滴时间 T1 太短**：说明膜层单晶度低，膜中的裂纹、裂缝多。应采用降低浓度、或调高工作液 PH、或延长处理时间的办法解决。

B. **第一目视翻红点点滴时间 T2 太短**：说明膜层内嵌度差。应加强基材除油等处理。

C. 1/3 面积目视翻红点滴时间 T3 太短：说明膜层太薄。应增加浓度、或增加处理时间、或调低 PH。

D. 出现大量小蚀点，但扩展成翻红点的时间很慢：说明膜层偏薄，或单晶度低，但内嵌度高。应增加处理时间。

第三部分：磷化膜的特点和有关点滴数据

我司研究人员曾对磷化膜的点滴做了一些专门研究，并在对照广东、江苏的大量用户已有磷化工业数据后发现：

A. 磷化膜基本无内嵌功能。

B. 低于 1u (甚至 2—3u 质量较差的磷化膜) 的薄型磷化膜，其抗腐蚀能力太弱，水洗干燥后，通常就已经锈蚀，连工序间防锈的功能都达不到。

C. 较厚的磷化膜 (2u 以上的优质磷化膜，或 6u 以上质量较差的磷化膜)，工序间防锈效果相对稍好，水洗后，其抗腐蚀能力一般可达 3-25 天。

D. 磷化膜相对较厚 (尤其是 5u 以上质量较差的磷化膜)，弯折形变时易发生碎裂，从而对涂层产生不利影响。

E. 由于磷化过程要产生大量磷化渣，因此磷化膜相对较厚或磷化液质量稍差时，表面和内部极易藏渣，通常需要有专门的除渣工艺，如高压水冲，或砂纸表面打磨等。

F. 由于磷化膜相对较厚，膜内藏有微孔，非水性涂装 (喷漆、喷粉、喷塑) 前，烘干时间相对较长。

G. 由于磷化膜导电性差，抗腐蚀能力太弱，很多电泳涂装厂家苦于：磷化膜太厚，导电性太差；磷化膜太薄，极易生锈 (尤其是透明电泳)。

H. 其它环保、储存、运输、设备腐蚀方面的问题。

我司研究人员观察到的点滴液对磷化膜的腐蚀实际包含四个过程：

点滴液通过磷化膜微孔，渗透到钢铁表面的时间 1；

点滴液对磷化膜的点腐蚀时间 2；

点腐蚀后的集体横向扩散时间 3。

被还原出的铜粒通过磷化膜微孔，反向扩散到磷化膜表面显色的时间 4。

一般磷化膜示意如下：



实验表明：

1、 4 是磷化膜耐点滴液时间的最主要组成部分，它们受以下因素影响：

A. 磷化液的质量和条件：直接影响磷化膜的结晶细度和微孔直径。磷化液质量越好，处理条件越合理，磷化膜的结晶细度和微孔直径越小， 1 和 4 的数值越大。

B. 磷化膜的厚度：通过影响扩散路径的长度，直接影响 1 和 4 的数值。磷化膜厚度越大， 1 和 4 的数值越大。

C. 依据不同磷化液品种和厚度（1—5u），我司检测的数据如下：

1：一般为 4-55 秒。

4：一般为 5-60 秒。

对 2 和 3：

其数值相对较固定。与基材的选定有关系。我司检测的数据如下：

2：一般为 3-6 秒。

3：一般为 7-15 秒。

因此，1-5u 厚度磷化膜的点滴时间一般为：

= 1 + 2 + 3 + 4 = 20 — 140 秒。

通常（占已检验过的 90%以上）只在 20—80 秒，以 30—60 秒为主体。

我司膜层与磷化膜的比较结论

A. 我司膜层的纵向抗点滴时间，主要由膜层本身的耐蚀性能、成膜晶体的单晶度、成膜厚度等贡献，总体效果大大优于磷化膜。磷化膜的点滴时间，主要由膜层厚度等造成的点滴液扩散所贡献，磷化液质量造成结晶细度（表现为气孔多少、直径大小）对其也有相当影响。

B. 我司膜层极强的横向抗点滴时间，主要由膜层本身的深度内嵌性和耐蚀性能贡献，为我司膜层的一大特色。而磷化膜横向抗点滴能力很弱。

C. 我司膜层极强的深度内嵌性，决定了其作为涂装前处理的功能，将在涂层结合力和耐侯性的改善上大大优于磷化膜。我司膜层的极强耐蚀性能，决定了其作为涂装前处理的功能，在前处理层耐蚀性上大大优于磷化膜。

D. 从前处理功能、效果、使用方便性、环保适应性等方面看，我司前处理膜层都优于磷化膜。我司产品在工业使用成本上也优于磷化膜。

E. 我司现有部分用户，提出我司点滴时间太长，要求能与传统磷化膜相当就可以了。在使用时，通过加大稀释倍数和缩短处理时间就可达到，还可大大减小使用成本。